

## 3-10-2 脂肪酸エステル類の接触分解に関する基礎的研究

(北九州市立大学) ○田中文昭、谷春樹、藤元薫

### Study on catalytic crackings of fatty esters

○ Fumiaki TANAKA, Haruki TANI, Kaoru FUJIMOTO  
(The University of Kitakyushu)

#### SYNOPSIS

To clarify the reaction mechanism of fats, the experiment that changed the W/F of model compound was done with a fixed bed reactor. In the ethyl octanoate reaction, the value of W/F was increased, the yield of octoic acid, ketones of C15, ethylenes and CO<sub>2</sub> increased. Therefore, the reaction is thought that fat becomes hydrocarbons after being converted to fatty acid and ketones which were followed by their decarboxylation or decarbonylation.

#### 1.緒言

石油高騰問題に代わる代替燃料としてバイオマスを原料としたバイオマス液体燃料の重要性が近年高まっている。特に、油脂生産型植物から採取される油脂を用いてディーゼルエンジン用の液体燃料を製造する研究は盛んに行われている。現在の技術としてFAME、BHDがあるが、双方副原料を必要とし、FAMEでは製造工程や品質に問題が多く、副生成物の処理問題がある。BHDは高压下で大量の水素を要するために、高コストである問題がある。

このため本研究室では副原料を用いずに油脂類に固体触媒を用いた接触分解によって脱炭酸反応させることにより炭化水素化合物を得る新しいバイオディーゼル製造法の開発を行った。この技術の反応プロセスを図1、パーム油における図1の反応プロセスが進行していると過程した理論値と実験結果を図2に示す。図1に示すように油脂を熱分解や加水分解により波線部分の結合を切断し、さらに触媒を接触させることで、脱炭酸を促進し、炭化水素を得る技術である。図2では理論値と実験値は同じような分布を示すことから研究室で推定する反応プロセスで反応が進行していることが示唆される。また、MgOを担持した触媒においてはCO<sub>2</sub>の収率が高いことから脱炭酸の進行を促す働きがあることが分かる。また、得られた炭化水素は原料に由来する生成物であった。反応機構では、C<sub>3</sub>成分を中心とした軽質油が生成していることから図1の波線部分が熱分解や加水分解により分解が起きていると考えられることから脂肪酸が生成していると考えられる。しかし、MgOにより脂肪酸の脱炭酸を促進すると考えられるが、詳細な反応機構の解明まで至っていない。

このため、中間生成物と考えられる脂肪酸などエステル類をモデル化合物として用いることで反応機構解明を試みた。

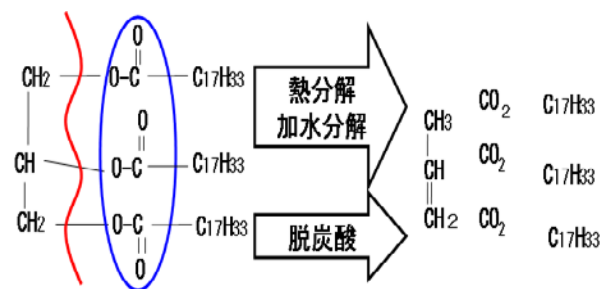


図1 本研究室の反応プロセス

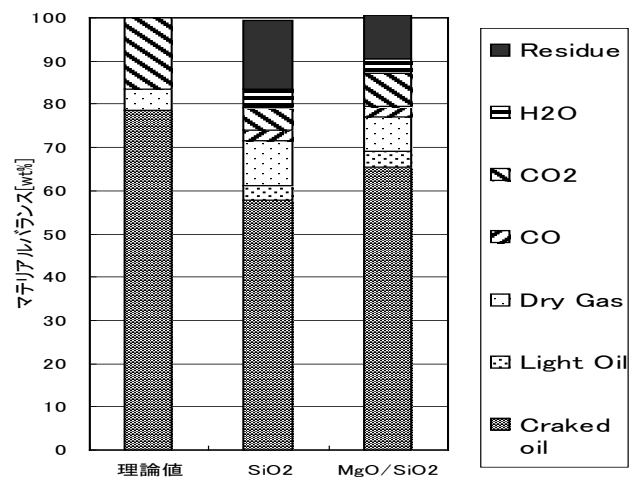


図2 パーム油における理論値と実験結果

#### 2.実験

原料には油脂のモデル化合物としてオクタン酸エチルを用いて触媒にはMgO-SiO<sub>2</sub>を調整したものをを用いた。反応温度は430℃で行った。実験装置を図3に示す。

触媒は固定床流通反応器に投入し、原料は液体ポンプ、キャリアーガスはマスフローコントローラーにて流量を制御し、原料:キャリアーガス=3:2 (体積比)、常圧下で実験を行った。生成した気体成分はGC-FID、GC-TCDにて、液体成分はGC-MSにて分析した。

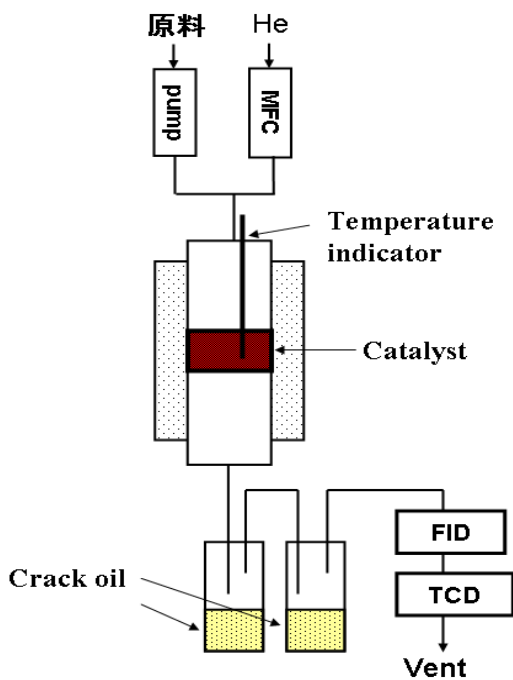


図3 実験装置

### 3.結果および考察

気体成分の炭素分布と CO、CO<sub>2</sub> 収率の実験結果をそれぞれ図4、5、回収した液体成分を図6に示す。

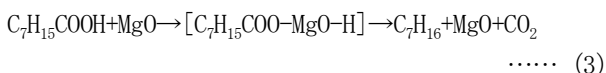
図4から触媒接触時間の増加につれてエチレン生成が増加していること、図6からオクタン酸が低W/Fから生成していることから、



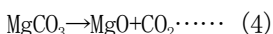
の反応が起きていると考えられる。また、図5の触媒接触時間の増加につれて CO<sub>2</sub> が生成していること図6からオクタン酸とケトン (C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>COC<sub>7</sub>H<sub>15</sub>) も同時に生成していることから、



の2分子のオクタン酸が脱水と脱炭酸することでケトンが生成する反応が起きていることが考えられる。この(2)式のオクタン酸1分子は、図2からMgOが大きく影響しているため、反応系においては生成したオクタン酸は触媒上でMgOと以下のような中間体を生成した後、式(3)のような炭酸マグネシウムが脱炭酸すると考えられることから、



この(3)式のマグネシウムに注目すると、



(4)式が得られ、反応系では容易に脱炭酸すると考えられる。

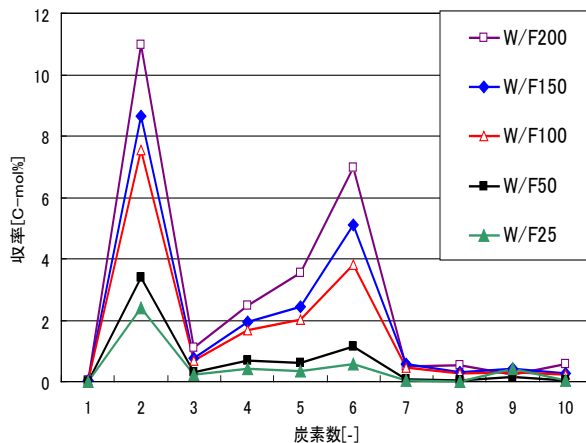


図4 気体成分の炭素分布

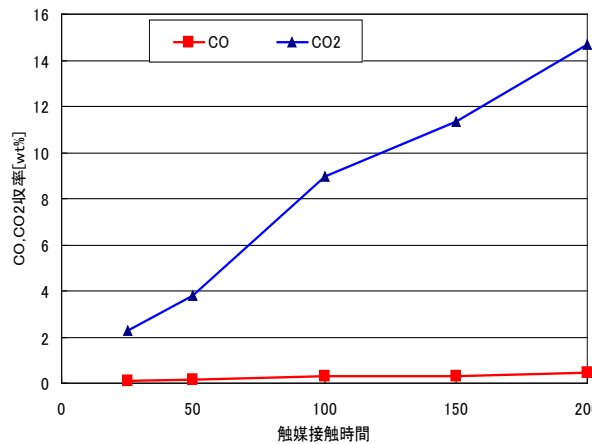


図5 気体成分の触媒接触時間の影響

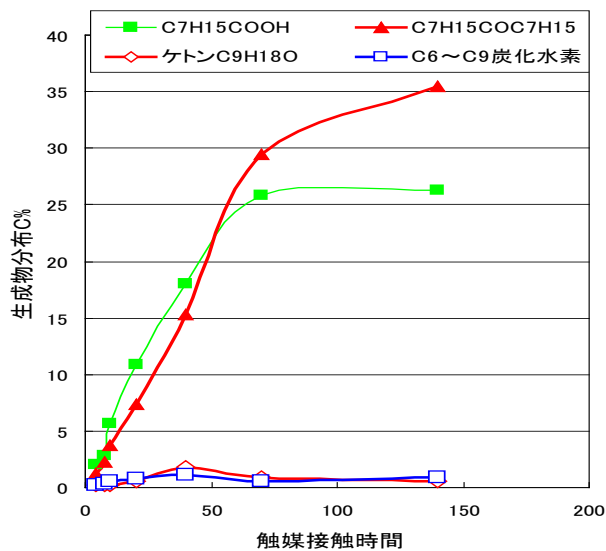


図6 液体成分の触媒接触時間の影響

### 4.結論

オクタン酸エチルはオクタン酸とエチレンに分解される。さらにオクタン酸はケトン (C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>COC<sub>7</sub>H<sub>15</sub>) を生成すると考えられる。脱炭酸においては生成されたオクタン酸とMgOが触媒上で中間体を生成した後、脱炭酸すると考えられる。

